

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

531719

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年6月10日 (10.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/048642 A1(51) 国際特許分類⁷: C23F 11/173, B01D 53/14, C10L 3/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015083

(22) 国際出願日: 2003年11月26日 (26.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-343611
2002年11月27日 (27.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 帝国石油株式会社 (TEIKOKU OIL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒151-0072 東京都渋谷区幡ヶ谷1丁目31番10号 Tokyo

(JP). 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目6番1号 Tokyo (JP).

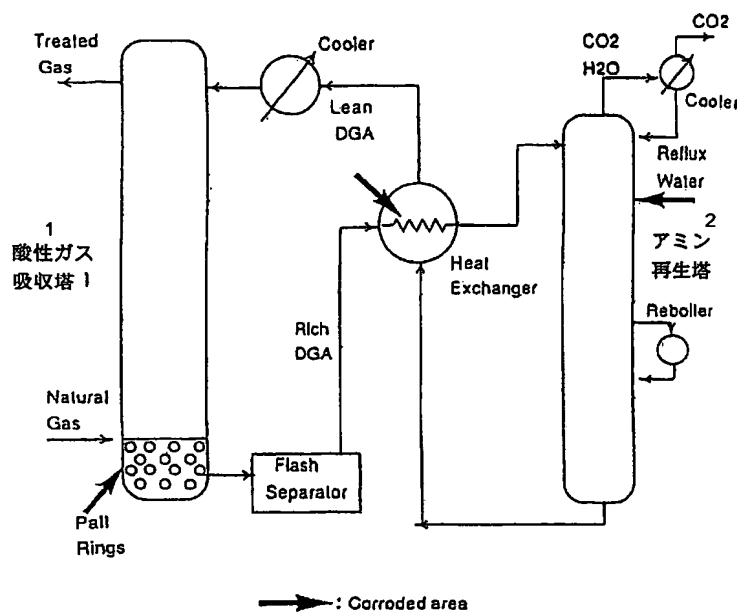
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 巴 保義 (TOMOE, Yasuyoshi) [JP/JP]; 〒151-0072 東京都渋谷区幡ヶ谷1丁目31番10号 帝国石油株式会社内 Tokyo (JP). 清水 誠 (SHIMIZU, Makoto) [JP/JP]; 〒151-0072 東京都渋谷区幡ヶ谷1丁目31番10号 帝国石油株式会社内 Tokyo (JP). 宝田 充弘 (TAKARADA, Mitsuhiro) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 池田 輝喜 (IKEDA, Teruki) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県碓氷郡松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 青木 良隆 (AOKI, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒379-0224 群馬県碓氷

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING ACIDIC GAS FROM RAW GAS, AND ADDITIVE HAVING CORROSION SUPPRESSING EFFECT AND DEFOAMING EFFECT FOR ADDITION TO AMINE SOLUTION FOR REMOVING ACID GAS

(54) 発明の名称: 粗ガスから酸性ガスを除去する方法及び酸性ガス除去用アミン溶液に添加される腐食抑制作用及び消泡作用を有する添加剤

1...ACIDIC GAS ABSORBING TOWER
2...AMINE REGENERATING TOWER

(57) Abstract: A method for removing an acidic gas from a raw gas containing the acid gas by contacting the raw gas with an aqueous alkanol amine solution, characterized in that a composition comprising an organopolysiloxane containing a polyoxyalkylene group and a fine silica powder is caused to be present. In some embodiments, a composition comprising the above-mentioned organopolysiloxane and a fine silica powder is added appropriately according to the state of foaming in an acidic gas removing reaction system from the outside of the system, or use is made of an alkanol amine containing in advance a composition comprising the above-mentioned organopolysiloxane and a fine silica powder. In preferred embodiments, the fine silica powder has a specific surface area of 50 m²/g or more, and/or the composition comprising the above-mentioned organopolysiloxane and a fine silica powder is used in an amount of 0.1 to 5000 ppm relative to the alkanol amine. As a further embodiment, a method for removing an acidic gas from a raw gas by contacting the raw gas with an aqueous alkanol amine solution containing 40 mass % or more of an alkanol amine, characterized in that a composition comprising the above-mentioned organopolysiloxane and a fine silica powder is

[続葉有]

caused to be present in an amount of 0.1 to 5000 ppm relative to the alkanol amine.

WO 2004/048642 A1



郡松井田町 人見 1-10 信越化学工業株式会社 シ
リコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 林 信之, 外(HAYASHI, Nobuyuki et al.); 〒
105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 1 番 2 3 号 ウン
ピン虎ノ門ビル 7 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 酸性ガス成分を含有する粗ガスをアルカノールアミン水溶液と接触させ酸性ガス成分を除去する酸性ガス除去方法において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を存在させ、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を酸性ガス除去工程内の発泡状態に応じ適宜当該系外より添加し、または、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を予め含有させてあるアルカノールアミン水溶液を使用し、微粉末シリカの比表面積が、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とし、使用されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物が、アルカノールアミン水溶液に対し、 $0.1 \sim 5000\text{ ppm}$ の範囲であることを特徴とする。さらに、アミンを 40 質量%以上含有する水溶液で酸性ガスを除去する酸性ガス除去用アミン溶液に添加される添加剤において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を $0.1 \sim 5000\text{ ppm}$ 存在させることを特徴とする。

明細書

粗ガスから酸性ガスを除去する方法及び酸性ガス除去用アミン溶液に添加される腐食抑制作用及び消泡作用を有する添加剤

技術分野

本発明は、粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法と二酸化炭素や硫化水素などの酸性ガスを除去する高濃度アミン〔好ましくは2-（2-アミノエトキシ）エタノール（以下、「ジグリコールアミン」という）〕溶液に添加される発泡及び腐食防止効果を有する添加剤に関する。

背景技術

天然ガスや製油所のオフガスには水分及び二酸化炭素や硫化水素といった酸性ガスが含まれている。そこで、腐食防止及び処理ガスの熱量確保の観点から水分及び酸性ガスを除去しなければならない。酸性ガスの除去には古くから、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類の水溶液が用いられているが、運転コストの低減、生産効率の上昇のために、アミン濃度を高めて除去装置の小型化が試みられている。しかし、アミン濃度を高くすると炭素鋼やステンレス鋼からなる装置材料を腐食させるという問題が生じることから、比較的腐食性の低いと言われていたジグリコールアミン水溶液が採用された経緯がある。しかし、ジグリコールアミンを用いた場合でも25%以上の濃度に高めると、装置材料の腐食が激しくなった。特に、吸収した酸性ガスを加熱によりアミン溶液から脱離させるアミン再生塔のステンレス鋼に激しい腐食が見受けられた。高合金のカーペンター20Cb3も使用されたが腐食を抑えることはできなかった。

一方、天然ガスとジグリコールアミンが向流接触する酸性ガス吸収塔内で発泡が頻繁に発生し、アミン溶液の不均一な流れにより腐食が促進された。発泡を抑えるために様々な消泡剤が使用されたもののいずれも効果はなく、消泡剤の過剰な添加がかえって発泡を促しているとの懸念が持たれた。

腐食生成物が泡を安定化し発泡傾向を高め、逆に発泡が腐食を促進することか

ら、消泡作用と腐食抑制作用を有する添加剤が必要とされた。

腐食抑制剤としてのクロム添加は昨今の6価クロムの公害問題で、環境的にも避けられつつあり好ましくなく、高濃度のジグリコールアミン条件下で長期間使用できる除去装置が望まれていた。更に、悪い事には酸性ガス除去工程は高温雰囲気下の為非常に泡立ち易く、生産性を高める上で、消泡剤が添加されるが効率の良いものは今迄無かった。結果的に消泡剤の添加量が5000ppm以上になり、装置にシリコン分の付着が見られ、かえって生産性を落とすといった不具合もあった。

従来技術の文献として特表2002-519171号公報、特開平7-53206号公報がある。

本発明では、酸性ガス除去用のアミン〔好ましくは2-(2-アミノエトキシ)エタノール(以下、「ジグリコールアミン」と略する。)]溶液が40%以上の高濃度でも、炭素鋼やステンレス鋼といった酸性ガス除去装置を構成する材料に対して、腐食抑制作用を有し、更に酸性ガス除去工程中に消泡作用を有する酸性ガス除去用アルカノールアミン(以下、「アミン」という。)溶液の添加剤と粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

アミンを40質量%以上含有する高濃度酸性ガス除去用アミン水溶液に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を添加することにより、発泡を抑えながら有効に酸性ガスを除去することが可能となり、かつ除去装置の腐食も少なくすることが可能となる。

ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンは水への分散性が良好な為、長期に亘って使用しても装置材料の腐食が少なく、炭素鋼やステンレス鋼でも充分使用に耐えうる事が可能になった。

微粉末シリカは消泡持続性を高める目的で使用されるもので、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば消泡効果が長く持続する。

ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合物の水溶液中での分散性を高める目的で、界面活性剤を添加することにより、より腐

食抑制効果及び消泡効果を発揮する。

図面の簡単な説明

図 1 は、酸性ガス除去ユニットの概略図である。

図 2 は、実施例 1、比較例 1、比較例 2 の腐食に対する影響の比較図である。

図 3 は、添加剤の変更と発泡状況の変化を示す図である。

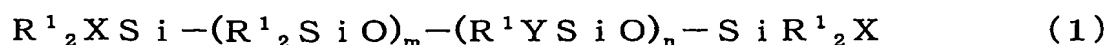
図 4 は、本発明の添加剤添加後の腐食性の推移を示す図である。

図 5 は、24ヶ月経過前後の再生塔の SUS 304 L 製シェルの残存肉厚を示す比較図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の実施形態を図により説明する。図 1 は、アミン水溶液による酸性ガス除去ユニットの概略を示すものである。アミンを 40 質量%以上含有する酸性ガス除去用アミン水溶液を酸性ガス吸収塔頂部から供給し、酸性ガスを含む天然ガスを吸収塔下部から導入して、60～85℃で向流接触させる際に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を添加することにより、発泡を抑えながら有効に酸性ガスを除去することが可能となり、かつ除去装置の腐食も少なくすることができた。

本発明を以下に詳細に説明すると、酸性ガスの吸収溶液としてはアミンを 40 質量%以上含有する水溶液が使用され、更に好ましくは 60～65 質量%のアミン水溶液を用いる事により、運転の効率化も可能となる。これに添加されるシリコン系の添加剤としては下記式 (1) で示されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99 質量%、及び BET 法による比表面積が 50 m^2/g 以上の微粉末シリカ 1～50 質量%の混合物が有効で、従来のジメチルポリシロキサンと微粉末シリカの混合物を乳化した物に比較して、消泡効果が著しく改善される。さらにステンレス鋼や炭素鋼などの装置材料の腐食抑制作用も認められた。



(但し R^1 は炭素数 1～6 の 1 価炭化水素基、Y は $\text{R}^2\text{O}-(\text{C}_p\text{H}_2)_q-\text{R}^3$)

を、Xは炭素数1～4のアルコキシ基、アシル基、水酸基、R¹或いはYを示し、R²は炭素数3～6の2価炭化水素基、R³は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基或いはアシル基、mは10～200、nは0～50、pは2～4、qは5～50の整数を表わし、nが0の場合はXがYである。）

従来のジメチルポリシロキサン乳化系添加剤は水系での分散性が高温、塩基性条件下では悪くなり、消泡性低下、添加剤添加の繰り返しでシリコンオイルが析出し、結果的には装置配管内に付着するのでかえって生産性低下を来す。また、ステンレス鋼や炭素鋼などの装置材料の腐食促進作用を示す添加剤も存在する。しかし、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンは水への分散性が良好な為、上記の様な不具合がなく、長期に亘って使用しても装置材料の腐食が少なく、炭素鋼やステンレス鋼でも充分使用に耐えうる事を見出した。

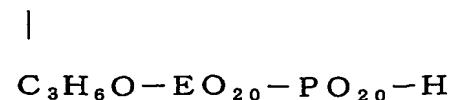
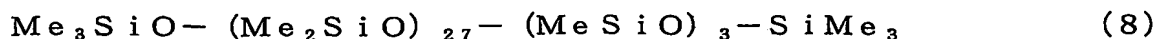
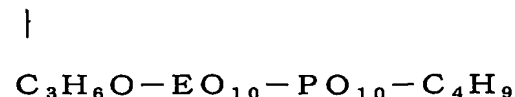
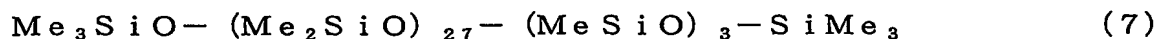
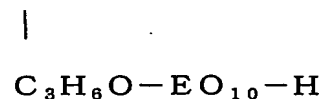
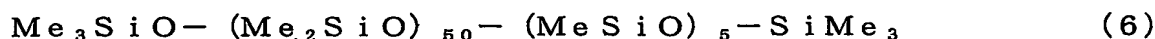
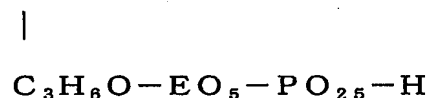
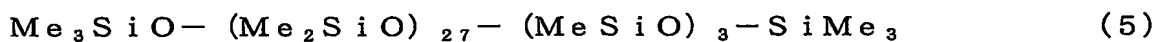
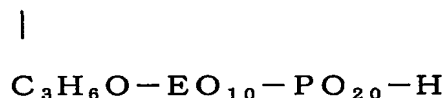
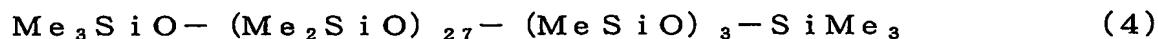
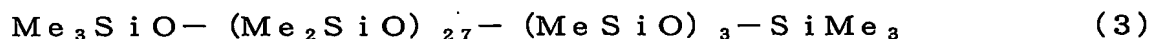
本発明で使用されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンとしては式(1)で示されるものが好ましく、R¹はC_{1~6}の炭化水素基、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基などのアルキル基、アリール基が、特に好ましくはメチル基である。Xは炭素数1～4のアルコキシ基、水酸基、R¹或いはY即ち、式(2)で示されるポリオキシアルキレン基含有基を示す。

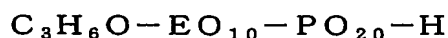
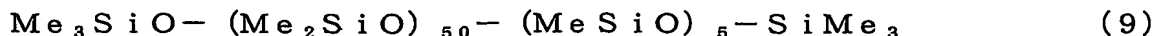


式中 R²はC_{3~6}の2価炭化水素基を、R³は水素原子、炭素数1～4の炭化水素基或いはアシル基を示し、mは10～200、nは0～50、pは2～4、qは5～50の整数を表わし、nが0の場合はXがYである。ポリオキシアルキレン基としてはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、或いはポリオキシブチレン単位が例示され、各々のうち1種或いは2種以上の共重合体でも良いが、特にp=2のポリオキシエチレン含有有機基を8質量%以上含有するオルガノポリシロキサンが酸性ガス吸収溶液に分散させる上で、好ましい。

mは10～200の整数を表わし、10未満では消泡性に乏しく、200を越えると粘度が高くなり過ぎて作業性が悪くなり好ましくない。特に好ましいmの範囲としては15～150である。nは0～50の整数が好ましく、0の場合は両末端に式(2)のポリオキシアルキレン含有基を存在させ、nが50を越えた

場合は全体的にシロキサン部分が少なくなり、消泡性に乏しくなるので好ましくない。qは5～50の整数である事が好ましく、5未満では水に対する分散性が乏しくなり、50を越えると消泡性が低下するので好ましくない。特に消泡性、分散性面で、qとしては7～40が好適である。具体的には下記に示す化合物をあげる事が出来る。Meはメチル基を、EOはオキシエチレン基を、POはオキシプロピレン基を示す。





式(1)で示されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～99質量%、及びBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50質量%の混合物が消泡性を発揮する材料として、酸性ガス除去剤中に0.1～5000ppm存在させる事が好ましく、微粉末シリカは消泡持続性を高める目的で使用されるもので、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、特に限定されるものではない。使用される微粉末シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカの何れでも良く、沈降シリカ、シリカキセロゲル、ヒュームドシリカさらにはその表面を有機シリル基で処理したシリカ等が例示され、具体的にはアエロジル(日本アエロジル株式会社商品名)、ニプシル(日本シリカ製商品名)、キャボシル(キャボット製商品名)などがあげられる。なお、この微粉末シリカとしてはBET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものとするのが好ましく、 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積では消泡性が悪くなる。特に、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカは消泡活性面で好ましい。ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合比は50～99/50～1質量%が作業性面、消泡持続性面で好ましい。微粉末シリカが1質量%未満では消泡持続性に劣り、50質量%を越えるとポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンの混合が高粘度になり過ぎて、困難で工業的には不適であり、特に2～40質量%が好ましい。

更に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカの混合物の水溶液中での分散性を高める目的で、界面活性剤を添加して、酸性ガス除去用アミン溶液に含有させる事もできる。使用される界面活性剤としてはノニオン系、カチオン系、アニオン系のいずれも使用する事が出来るが、分散性の面からノニオン系が好ましい。例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンひまし油エステル、アルキルベンゼンスルホン酸

塩、高級アルキルスルホン酸塩等があげられる。これら界面活性剤を用いた場合は配合量として、式（１）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～98質量%、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50質量%、及び界面活性剤 1～40質量%の混合物であることが好ましい。界面活性剤の添加量が40質量%を越えると消泡性が悪くなるので好ましくない。

更に本発明では、アミンを40質量%以上含有する水溶液に、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を0.1～5000ppm存在させてなる酸性ガス除去用アミン溶液を酸性ガス吸収塔頂部から供給し、酸性ガスを含有する天然ガスを吸収塔下部から導入して、60～85℃で向流接触させる事により酸性ガス除去方法が示される（図1参照）。この際に酸性ガスはアミンに吸収される。酸性ガスを吸収したアミン水溶液は塔底部から出て、アミン再生塔の塔頂部に導かれ、再生塔内でリボイラーからのスチームとの向流接触により、90～136℃に昇温され酸性ガスがアミン水溶液から脱離される。酸性ガスを放出したアミン水溶液はリボイラーに送られ、加熱されて高温となったアミン水溶液とスチームの二相流になって再生塔底部に戻る。この高温アミン水溶液は塔底から出て、冷却後、再び吸収塔に導かれる。この様に過酷な条件下で、長時間運転する事により、ステンレス鋼といえども腐食する事になる。

しかし、本発明の酸性ガス除去アミン溶液用添加剤を用いる事により、著しく腐食が抑えられることが判明した。実験室のオートクレイプ内に収容した試験管内に腐食環境を再現し、その中に炭素鋼試験片を浸漬し腐食抑制効果を調べた。腐食速度は浸漬試験前後の炭素鋼試験片の質量減から算出した。結果を図2に示す。比較例2のシリコーンエマルジョンー1（後出）の1%の添加により腐食が促進され、3%においてもさらに腐食が上昇した。これに対し、比較例1のシリコーン混合物ー2（後出）の添加により腐食は抑制され、その添加濃度とともに抑制効果は増大した。さらに実施例1のシリコーン混合物ー1（後出）の添加により腐食はより顕著に抑制され、その3%の添加で腐食速度は1/10に低減した。

耐食性の機構についての詳細は明らかに成っていないが、本発明のポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物は運転中に熱分解して、装置材料の炭素鋼及びステンレス鋼表面でメチルシロキサン系の撥水性を有する保護膜を形成することにより、耐食性が現れたものと推定される。

一方、天然ガスとアミン水溶液が向流接触する酸性ガス吸収塔内で運転当初より頻繁に発生し、運転操作性の低下等様々な障害の原因となっていた発泡が、本発明の酸性ガス除去溶液用添加剤を用いる事により、激減することが判明した。原因は、本発明のポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物が極めて高い消泡効果を有し、それに伴うアミン水溶液への添加量減少によって、装置へのシリコーン分の付着が軽減され発泡が抑制されたものと推定される。

(実施例)

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例 1

図 1 の酸性ガス吸収装置を利用し、南長岡ガス田の天然ガス（約 6 % の炭酸ガスと約 5 p p m の硫化水素を含有）を酸性ガス吸収剤として 65 % ジグリコールアミン水溶液 28 k l を用い、添加消泡剤として、式 (5) で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン：85 質量部、ポリオキシエチレン（EO 10 モル）ノニルフェニルエーテル：5 質量部、アエロジル 200（日本アエロジル株式会社商品名、比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ）：10 質量部よりなる混合物（シリコーン混合物-A）の 250 m l と水 1750 m l との混合物（シリコーン混合物-1）を、酸性ガス吸収塔内の発泡状況に応じ、酸性ガス吸収塔の搭頂部より添加しながら、酸性ガス除去 24 ケ月長期連続運転を行った。

図 3 にシリコーン混合物-1 の添加回数／日を示した（実施例 1）。注入開始直後を除いて、シリコーン混合物-1 の添加回数／日が 5 - 15 回／日の低い値で安定し、シリコーン混合物-A が非常に効果的な消泡作用を有することが分かる。

運転時の発泡の際には、上記シリコン混合物-1、12.5mlを水で希釈して添加した。65%ジグリコールアミン水溶液の保有量は28klである。シリコン混合物-1添加回数の推移を図3に示す。注入開始直後を除いて、1日当たりの注入回数（発泡回数と等しい）は数回から十数回と低いレベルに（この酸性ガス除去装置としては）抑えられ、非常に効果的な消泡作用を有する添加剤と判断された。

また、シリコン混合物-1添加開始直後と1ヶ月後および2ヶ月後に実プラントから酸性ガスを吸収したジグリコールアミン水溶液を採取し、ステンレス鋼に対する腐食性の変化を調べた。オートクレイブ内に採取したジグリコールアミン水溶液を入れ、高温・炭酸ガス環境下で試験片を取り付けたセルを高速回転させ、試験片の質量減から腐食速度を算出した。結果を図4に示す。シリコン混合物-1添加開始1ヶ月後には若干腐食が上昇したが、2ヶ月後には腐食は効果的に抑制された。ステンレス鋼に対する腐食抑制作用を示す結果であった。

また、24ヶ月経過前後の再生塔シェル（SUS304L鋼）の残存肉厚を調べ、結果を図5に示す。図5の横軸は再生塔の棚段の番号で数字の小さな方が底部に相当する。一方、縦軸は残存肉厚で単位はmmである。H7-H13は、再生塔シェルの残存肉厚の測定を実施した年を示すもので、H7は平成7年に実施したものであり、H13は平成13年に実施したことを示す。シリコン混合物-1添加時の肉厚減の進行はH11からH13にかけてである。H7からH9にかけての比較例1およびH9からH11にかけての比較例2と比べ、肉厚減の進行が少ないことが確認された。特に11段より上部のより低温側で顕著であった。シリコン混合物-1の腐食抑制作用が実装置においても実証された。

比較例1

図1の酸性ガス吸収装置を利用し、南長岡ガス田の天然ガス（約6%の炭酸ガスと約5ppmの硫化水素を含有）を酸性ガス吸収剤として65%ジグリコールアミン水溶液28klを用い、添加消泡剤として、式（5）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン：94質量部、ポリオキシエチレン（EO10モル）ノニルフェニルエーテル：6質量部よりなる混合物（シリコン混合物-B）の170mlと水1830mlとの混合物（シリコン混合物-

2)を、酸性ガス吸収搭内の発泡状況に応じ、酸性ガス吸収搭の搭頂部より添加しながら、酸性ガス除去24ヶ月長期連続運転を行った。

図3にシリコーン混合物-2の添加回数/日を示した(比較例1)。
該期間はプラント自体の汚染の程度が低かったため、発泡回数に対応する添加回数も全体的に15-20回/日と少なかったが、時として30-50回/日と高まり、後半には75回/日を超え、発泡の抑制不可能と判断された。

シリコーン混合物-2の1日当たりの添加回数(発泡回数と等しい)は10回から20数回のレベルであったが、後半には70回を超えることがありプラントを安定に運転する上で不適當、すなわち消泡効果が不十分と判定された。

24ヶ月経過前後の再生塔のSUS304L製シェルの残存肉厚を調べ、結果を図5に示す。シリコーン混合物-2添加時の肉厚減の進行はH7からH9にかけてである。7-1段の広い範囲で許容範囲を超える腐食の進行が認められた。

比較例2

図1の酸性ガス吸収装置を利用し、南長岡ガス田の天然ガス(約6%の炭酸ガスと約5ppmの硫化水素を含有)を酸性ガス吸収剤として65%ジグリコールアミン水溶液28k1を用い、添加消泡剤として、粘度が1000mm²/sのジメチルポリシロキサン:90質量部、微粉末シリカ ニプシルHD-2(日本シリカ株式会社商品名、比表面積300m²/g):10質量部からなる混合物100質量部にソルビタンモノステアレート:15質量部、ポリオキシエチレンモノステアレート(EO55モル):20質量部、水315質量部を添加・乳化してなるシリコーンエマルジョン(以下、シリコーンエマルジョン-1という)250mlと水1750mlとの混合物(シリコーン混合物-3)を、酸性ガス吸収搭内の発泡状況に応じ、酸性ガス吸収搭の搭頂部より添加しながら、酸性ガス除去24ヶ月長期連続運転を行った。

図3にシリコーン混合物-1の添加回数/日を示した(比較例2)。
該期間内に発泡回数に対応する添加回数が10-15回/日と低い期間が短期間あったものの、多くは30-50回/日と高い範囲で推移し、許容できる結果ではなかった。

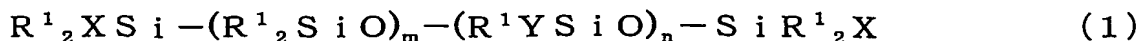
運転時の発泡の際には、上記シリコーンエマルジョン-1、62.5mlを水

に希釈して添加した。65%ジグリコールアミン水溶液の保有量は28klである。シリコンエマルジョン-1添加回数の推移を図3に示す。シリコンエマルジョン-1の1日当たりの添加回数（発泡回数と等しい）は15回から50回のレベルであったが、後半には50回を超えることがありプラントを安定に運転する上で問題となった。すなわち消泡効果が不十分と判定された。

24ヶ月経過前後の再生塔のSUS304L製シェルの残存肉厚を調べ、結果を図5に示す。6-18段と実施例1はおろか比較例1と比べ広い範囲で許容範囲を超える腐食の進行が認められた。全体的に比較例1よりも腐食の進行が速く、腐食に対する影響が問題とされる結果であった。

請求の範囲

1. 酸性ガス成分を含有する粗ガスをアルカノールアミン水溶液と接触させ酸性ガス成分を除去する酸性ガス除去方法において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を存在させることを特徴とする粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法。
2. ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を酸性ガス除去工程系内の発泡状態に応じ適宜当該系外より添加することを特徴とする請求項1に記載の粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法。
3. ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物を予め含有させてあるアルカノールアミン水溶液を使用することを特徴とする請求項1に記載の粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法。
4. 微粉末シリカの比表面積が、 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法。
5. 使用されるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカよりなる組成物が、アルカノールアミン水溶液に対し、 $0.1 \sim 5000 \text{ ppm}$ の範囲であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の粗ガスから酸性ガス成分を除去する方法。
6. アルカノールアミン（以下、アミンと略す）を40質量%以上含有する水溶液で酸性ガスを除去する酸性ガス除去用アミン溶液に添加される添加剤において、ポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサンと微粉末シリカからなる混合物を $0.1 \sim 5000 \text{ ppm}$ 存在させる事を特徴とする酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。
7. 下記式（1）で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン50～99質量%、及びBET法による比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ1～50質量%の混合物であることを特徴とする請求項6に記載の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。

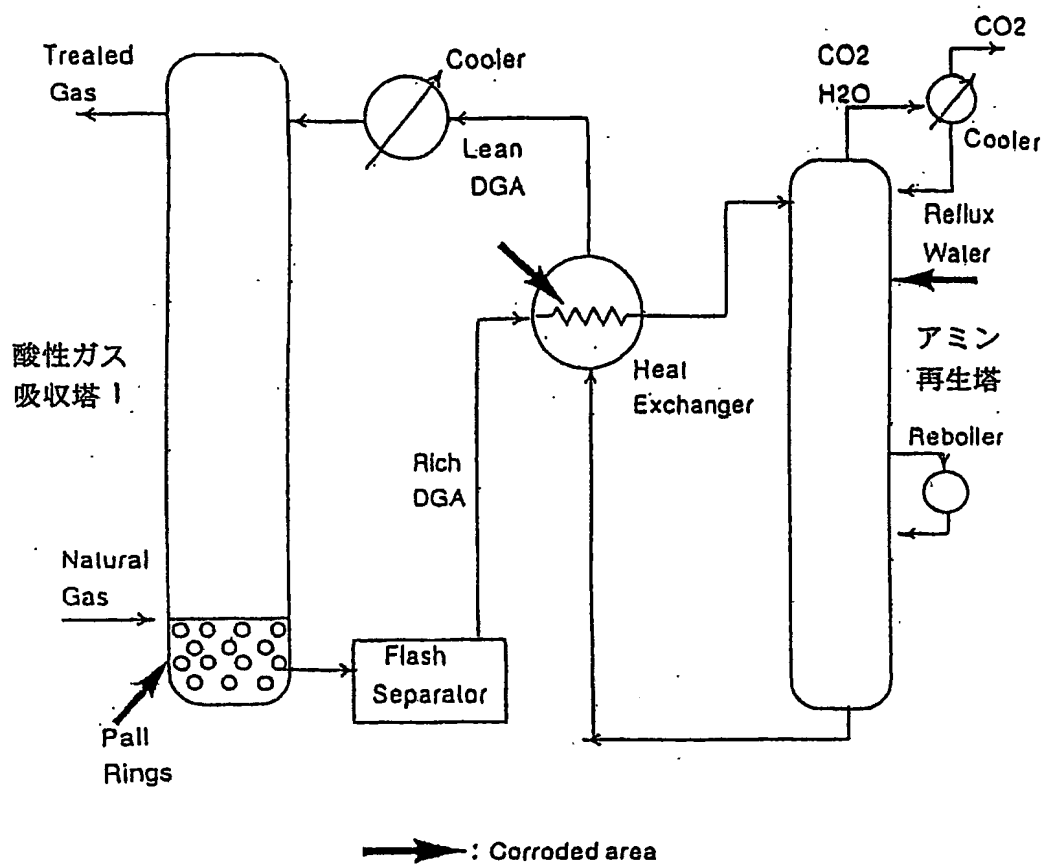


（但し、 R^1 は炭素数1～6の1価炭化水素基、 X は炭素数1～4のアルコキ

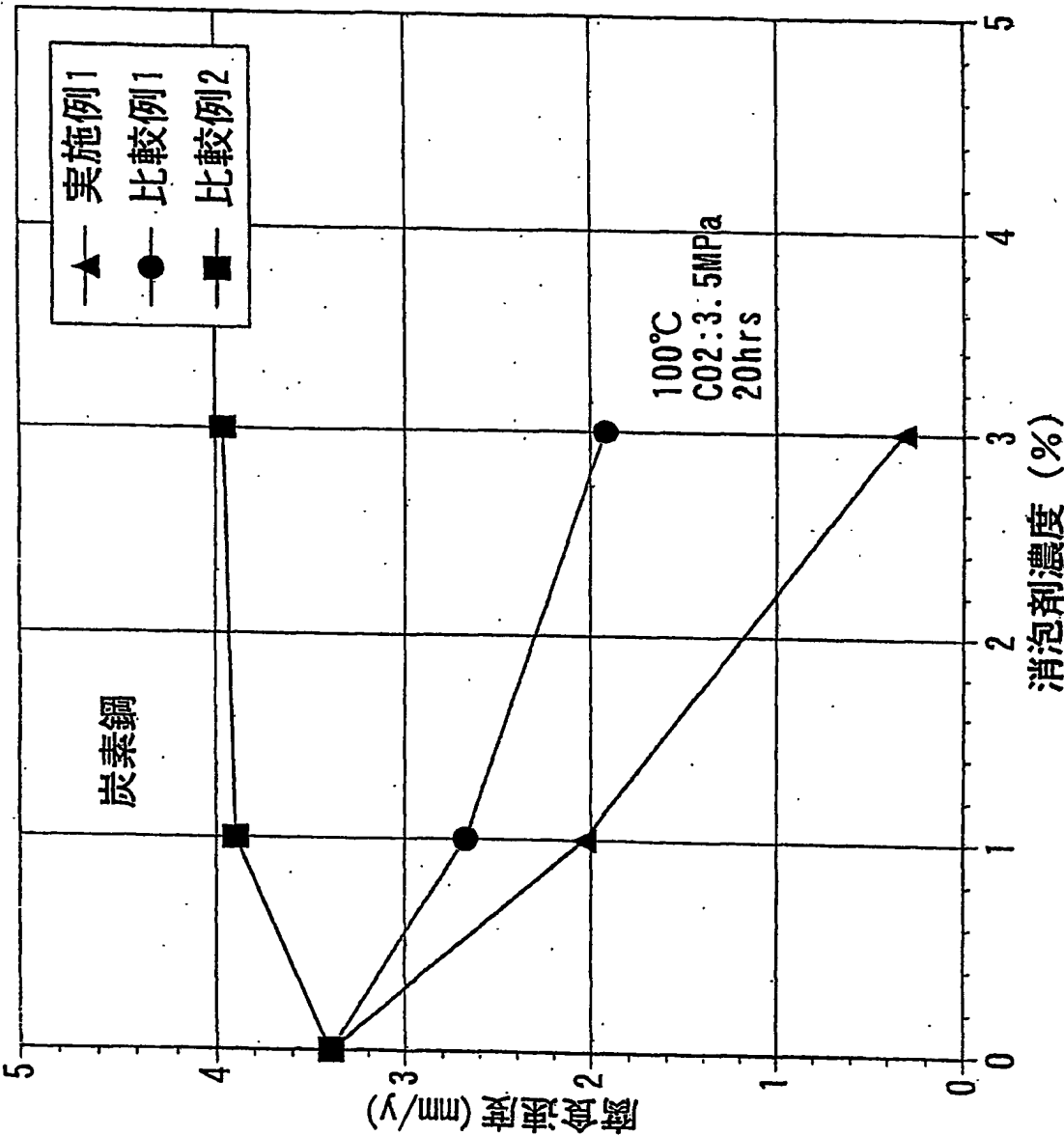
シ基、水酸基、 R^1 或いは Y を示し、 Y は $-R^2O-(C_pH_{2p}O)_q-R^3$ を、 R^2 は炭素数 3～6 の 2 価炭化水素基、 R^3 は水素原子、炭素数 1～4 の炭化水素基或いはアシル基、 m は 10～200、 n は 0～50、 p は 2～4、 q は 5～50 の整数を表わし、 n が 0 の場合は X が Y である。)

8. 式 (1) で表わされるポリオキシアルキレン基含有オルガノポリシロキサン 50～98 質量%、BET 法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカ 1～50 質量%、及びノニオン系界面活性剤 1～40 質量%の混合物であることを特徴とする請求項 6 記載の酸性ガス除去用アミン溶液添加剤。

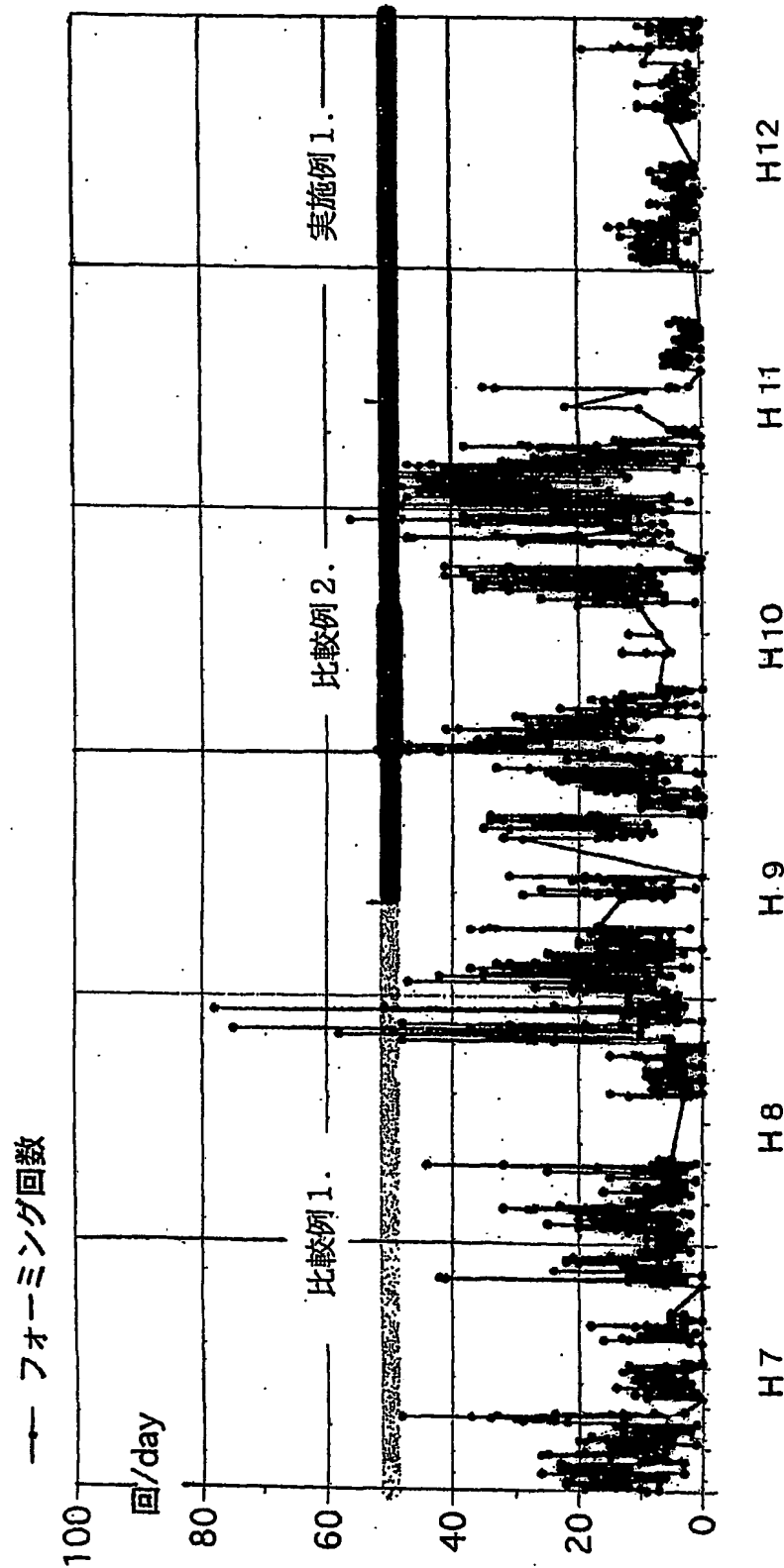
第 1 図



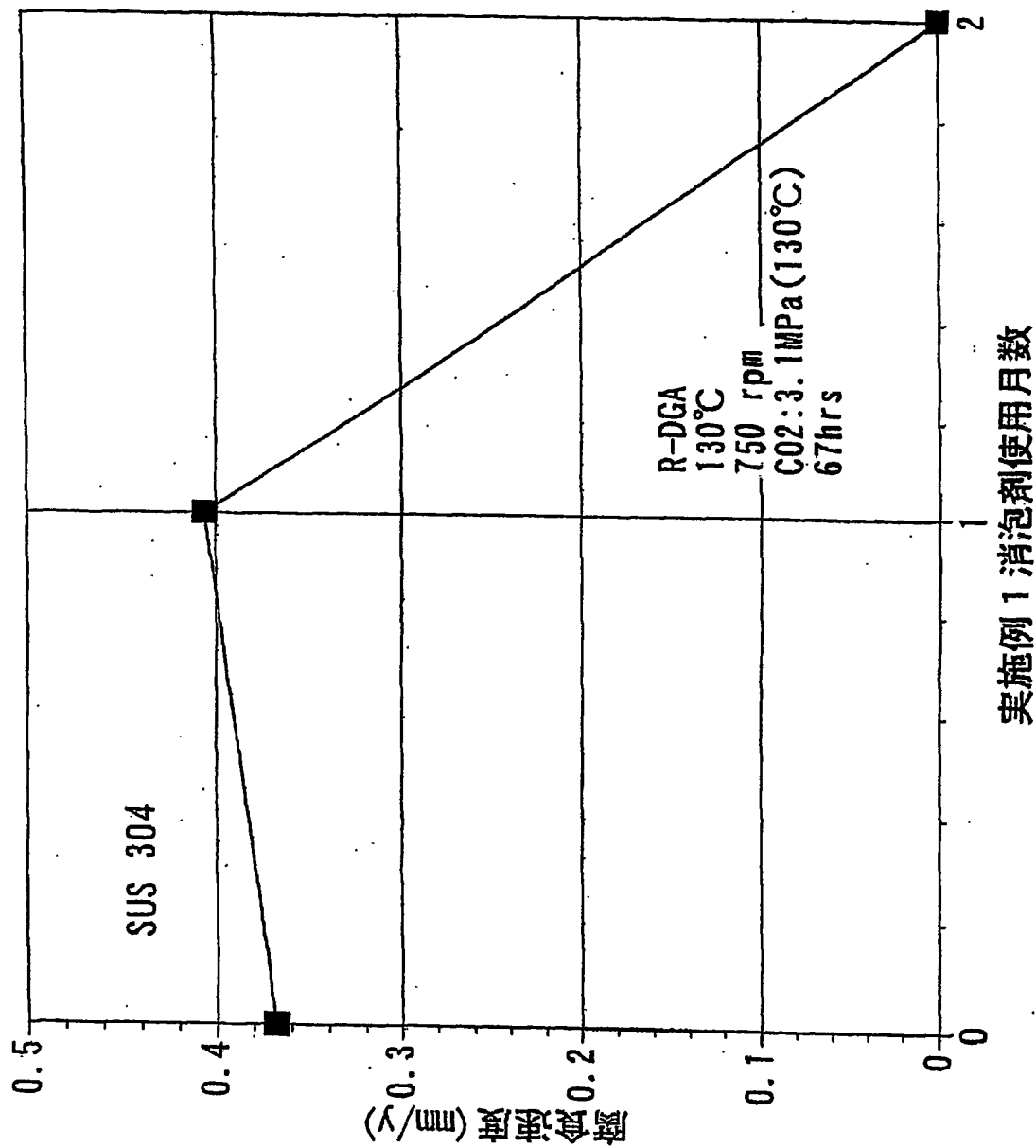
第 2 図



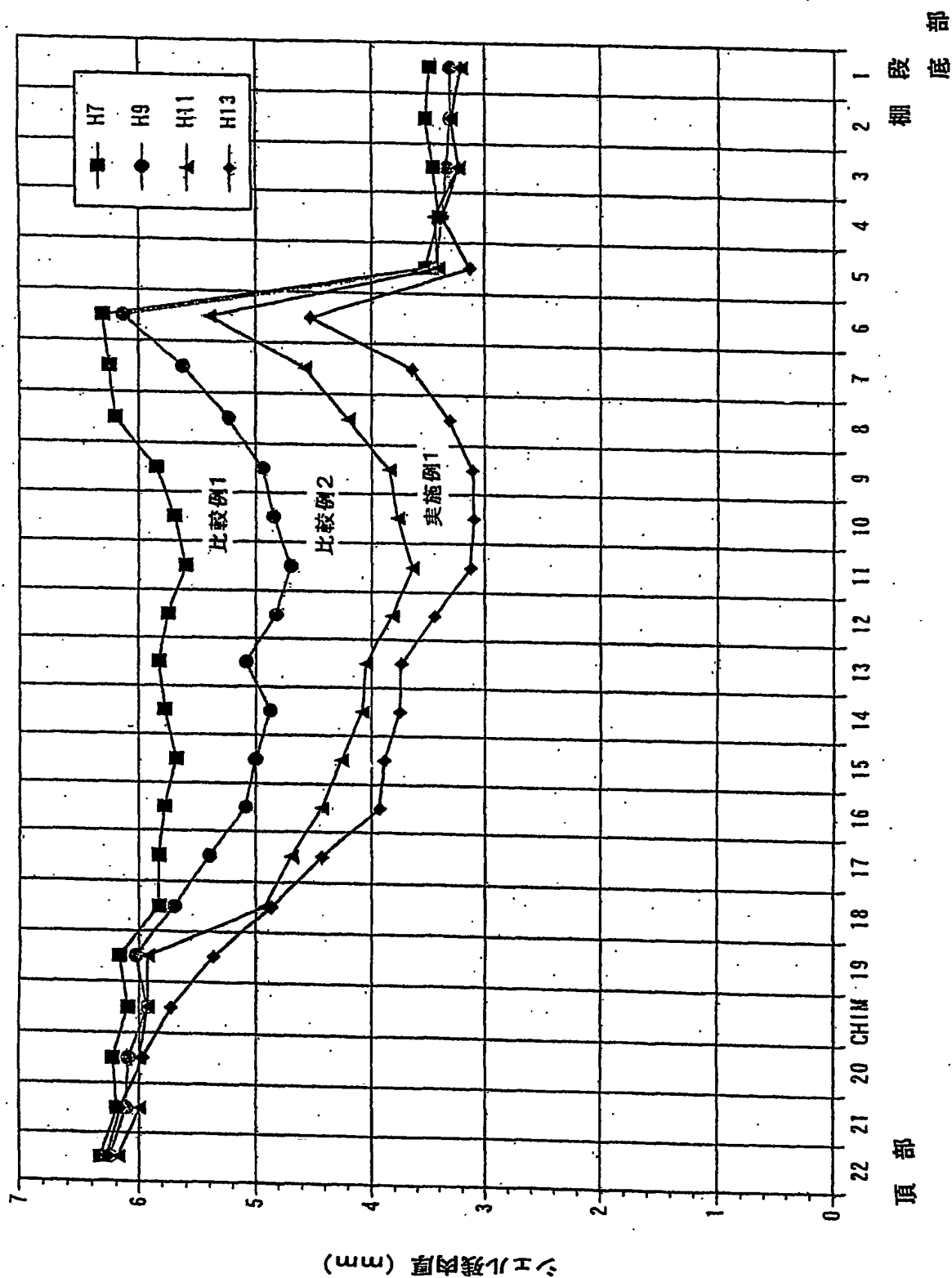
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/15083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23F11/173, B01D53/14, C10L3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23F11/173, B01D53/14, C10L3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/18493 A1 (THE DOW CHEMICAL CO.), 06 April, 2000 (06.04.00), & JP 2002-525195 A	1-8
A	US 4313917 A (NIPPON PETROLUEM REFINING CO., LTD.), 02 February, 1982 (02.02.82), & JP 55-165110 A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 March, 2004 (02.03.04)

Date of mailing of the international search report
16 March, 2004 (16.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23F 11/173, B01D 53/14, C10L 3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23F 11/173, B01D 53/14, C10L 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年
 日本国公開実用新案公報 1971—2004年
 日本国登録実用新案公報 1994—2004年
 日本国実用新案登録公報 1996—2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/18493 A1 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 2000.04.06 & JP 2002-525195 A	1—8
A	US 4313917 A (NIPPON PETROLU EM REFINING COMPANY LIMITED) 1982.02.02 & JP 55-165110 A	1—8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.03.2004

国際調査報告の発送日

16.3.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

印

4E 8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424